



## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98802253.2

[43] 授权公告日 2003 年 1 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1099502C

[22] 申请日 1998.2.3 [21] 申请号 98802253.2

[30] 优先权

[32] 1997. 2. 5 [33] EP [31] 97850016.3

[32] 1997. 2. 5 [33] EP [31] 97850017.1

[32] 1997.12.30 [33] SE [31] 9704930-8

[86] 国际申请 PCT/SE98/00191 1998.2.3

[87] 国际公布 WO98/33982 英 1998.8.6

[85] 进入国家阶段日期 1999.8.3

[71] 专利权人 阿克佐诺贝尔公司

地址 荷兰阿纳德

[72] 发明人 S·夫罗里克 E·林德伦

R·斯卡

[56] 参考文献

EP0186956A 1986.07.09

US3102064A 1963.08.27

US4687519A 1987.08.18

审查员 祁建伟

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 纸张的上胶

[57] 摘要

本发明涉及含有纤维素活性上胶剂和疏水改性分散剂的水性上胶分散体的用途,用于纤维素纤维上胶,通过将此上胶分散体加入到含有纤维素纤维及非必要的填料的浆体中,然后在网上将浆体脱水,而得到含有纤维素纤维的纸幅,其中浆体具有至少  $50 \mu \text{eq/l}$  母滤液的阳离子需求度。本发明进一步涉及含有纤维素活性上胶剂和阴离子疏水改性纤维素衍生物的水性分散体,其制备和在造纸上的用途。本发明也涉及含有纤维素活性上胶剂和阴离子疏水改性纤维素衍生物的基本无水的组合物,其制备和在纤维素活性上胶剂的水性分散体的制备上的用途。

1. 含有纤维素活性上胶剂和带有一个或多个阴离子基团的疏水改性分散剂的水性上胶分散体的用途，用于纤维素纤维上胶，通过将上胶分散体添加到含有纤维素纤维和非必要的填料的浆体中，浆体在网上脱水而得到含有纤维素纤维的纸幅，其中浆体具有至少  $50\mu\text{eq/l}$  母滤液的阳离子需求度。

2. 权利要求 1 的上胶分散体的用途，其特征在于浆体的亲油性物质含量至少为  $10\text{ppm}$ 。

3. 权利要求 1 或 2 的上胶分散体的用途，其特征在于浆体的阳离子需求度至少为  $100\mu\text{eq/l}$  母滤液。

4. 权利要求 1 或 2 的上胶分散体的用途，其特征在于浆体的亲油性物质含量至少为  $50\text{ppm}$ 。

5. 权利要求 1 或 2 的上胶分散体的用途，其特征在于脱水进一步产生再循环白水，非必要地加入新鲜水，以形成含有待脱水纤维素纤维的浆体，加入的新鲜水的量少于 30 吨/吨制造的干纤维素制品。

6. 权利要求 5 的上胶分散体的用途，其特征在于加入的新鲜水的量少于 10 吨/吨制造的干纤维素制品。

7. 权利要求 1 或 2 的上胶分散体的用途，其特征在于疏水改性上胶分散剂是阴离子性的。

8. 权利要求 1 或 2 的上胶分散体的用途，其特征在于疏水改性上胶分散剂基于多糖。

9. 权利要求 1 或 2 的上胶分散体的用途，其特征在于疏水改性上胶分散剂是阴离子疏水改性的纤维素衍生物。

10. 权利要求 1 的上胶分散体的用途，其特征在于疏水改性分散剂含有一个 6~30 个碳原子的悬挂疏水基团。

11. 权利要求 1 或 2 的上胶分散体的用途，其特征在于上胶剂是烯酮二聚物或酸酐。

12. 上胶剂的水性分散体，其特征在于它包含纤维素活性上胶剂和阴离子疏水改性纤维素衍生物。

13. 权利要求 12 的水性分散体，其特征在于纤维素衍生物带有一个 4~30 个碳原子的疏水基团。

14. 权利要求 12 或 13 的水性分散体，其特征在于纤维素衍生物带有一个疏水的酰胺、疏水的酯或疏水的醚取代基，取代基含有一个至少 8 个碳原子的饱和或不饱和的烃基链，非必要地在其中插入一个或多个杂原子和/或一个或多个含杂原子基团。

15. 权利要求 12 或 13 的水性分散体，其特征在于纤维素衍生物是脂肪族酰胺改性的羧甲基纤维素。

16. 权利要求 12 或 13 的水性分散体，其特征在于上胶剂是烯酮二聚物或酸酐。

17. 权利要求 12 或 13 的水性分散体，其特征在于分散体是阴离子性的。

18. 纤维素纤维浆体上胶的工艺，包括将权利要求 12~17 的任何一个的分散体添加到含有纤维素纤维的浆体中。

19. 权利要求 12~17 任何一项的分散体制备的方法，包括将含水相的纤维素活性上胶剂同阴离子疏水改性的纤维素衍生物匀质化。

20. 权利要求 19 的方法，包括制备含有纤维素活性上胶剂和阴离子疏水改性的纤维素衍生物的基本无水的组合物，并在水相的存在下匀质化此组合物。

21. 一种基本无水的组合物，包含纤维素活性上胶剂和阴离子疏水改性的纤维素衍生物。

22. 权利要求 21 的组合物，其特征在于纤维素活性上胶剂是烯酮二聚物，而阴离子疏水改性的纤维素衍生物是基于羧甲基纤维素的。

## 纸张的上胶

本发明涉及纸张的上胶，更特别是涉及含有纤维素活性上胶剂和疏水改性分散剂的水性分散体，其制备和用途。

纤维素活性上胶剂，诸如那些基于烷基烯酮二聚物（AKD）和链烯基琥珀酸酐（ASA）的物质，广泛应用于在中性或稍碱性的浆体 pH 值下的造纸上，以便在一定程度上提高纸张或纸板抵抗水性液体浸湿和渗透的能力。基于纤维素活性上胶剂的纸张上胶通常以分散体的方式实施，它由水相和分散在其中的极细碎化的上胶剂的粒子或液滴组成。分散体的制备通常借助于分散剂系统，它以阴离子化合物如木质素磺酸钠，配合以高分子量的阳离子或两性聚合物，如阳离子淀粉、聚胺、聚酰胺-胺或乙烯基加成聚合物构成。有赖于分散剂系统化合物的总体电荷，上胶分散体在本体上会是阳离子性或阴离子性的。

纤维素活性上胶剂在低上胶剂用量的情况下一般表现出好的上胶性。可是，实践证明当用在具有高的阳离子需求度(demand)和含有显著量的亲油性木材抽提物，如树脂酸、脂肪酸、脂肪酯、甘油三酯等的浆体中时，通常的纤维素活性上胶剂的效率就会受损。鉴于带有羧酸酯或羧酸基团的亲油性物质的阴离子特性，含有显著量亲油性抽提物的浆体通常具有相当高的阳离子需求度。已发现亲油性物质不利于上胶剂在纤维上的吸附而可能会导致差的上胶结果。为了改进这种浆体的上胶，纸张制造者不得不增加上胶剂的用量，这当然在经济上是不愿接受的，并且会增加上胶剂在造纸工艺再循环白水中的累积。此类问题在造纸厂中甚至更严重，在其中白水深度再循环，工艺中只引入少量的新鲜水，这样会进一步加

阳离子需求度以及白水和待脱水浆体中亲油性抽提物和非吸附性上胶剂的累积。

因此，本发明的一个目的是提供纤维素活性上胶剂的改进型分散体以及最终改进上胶的工艺，其中纤维素活性上胶剂分散体应用在具有高阳离子需求度和/或高亲油性抽提物含量和/或经历白水深度再循环工艺的纤维素浆体中。

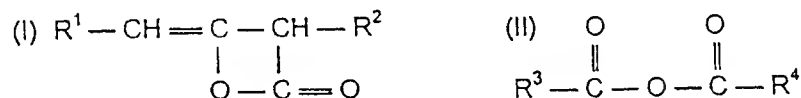
按照本发明，发现将含有疏水改性分散剂的纤维素活性上胶剂的水性分散体应用于具有高阳离子需求度和/或含有高量级亲油性物质的浆体的内上胶时，能够实现改进的上胶。也有发现，将这种分散体应用于一种造纸工艺，其中由于白水深度再循环而产生了高的阳离子需求度和/或高的亲油性抽提物含量的条件，也能实现上胶的改进。因此，本发明总体上涉及含有纤维素活性上胶剂和疏水改性分散剂的水性上胶分散体的用途，用于难于上胶的浆体的内上胶，将上胶分散体添加到含有纤维素纤维和非必要的填料的浆体中，然后浆体在网上脱水，得到含有纤维素纤维的纸幅或纸张。本发明的第一方面是，浆体的阳离子需求度至少是  $50\mu\text{eq/l}$  母滤液。本发明的第二方面是，浆体的亲油性物质含量至少为  $10\text{ppm}$ 。本发明的第三方面包括浆体在网上脱水得到白水和含有纤维素纤维的纸幅，白水进行再循环，非必要地引入新鲜水，以形成含有待脱水纤维素纤维的浆体，其中引入的新鲜水的量少于  $30\text{吨/吨}$  制造的干纤维素制品。因此，本发明涉及含有纤维素活性上胶剂和疏水改性分散剂的水性上胶分散体在纤维素纤维上胶工艺中的用途，这一点在权利要求中进一步说明。

在本发明的一个优选的实施方案中，水性分散体含有一种纤维素活性上胶剂和一种阴离子疏水改性分散剂，最好为阴离子疏水改性纤维素衍生物，并且本发明进一步涉及此类分散体及其制备，这一点在权利要求中进一步说明。此分散体给出改进的稳定性和上胶特性，对于具有高阳离子需求度的和含有亲油性物质的、尤其是高

度白水封闭的造纸浆体特别有用。

本发明能够制造出在同样的纤维素活性上胶剂用量下，达到了比常用的上胶分散体改进的上胶度的纸张；在同样的上胶度下，纤维素活性上胶剂的用量更低。使用较低量的上胶剂却达到了指定的上胶度，这种可能性降低了工艺再循环的白水中的未吸附上胶剂累积的风险，因而减少了上胶剂在造纸设备上的凝集和沉淀。本发明由此具有大的经济和技术效益。

本发明的纤维素活性上胶剂可以从现有技术已知的任何一种纤维素活性上胶剂中选择。适宜的上胶剂可以从疏水烯酮二聚物、多聚烯酮、酸酐、有机异氰酸酯、甲氨酰氯和它们的混合物中选择，优选烯酮二聚物和酸酐，更优选烯酮二聚物。适宜的烯酮二聚物如下通式(I)示，其中  $R^1$  和  $R^2$  代表饱和或不饱和的烃基，通常是饱和烃基，烃基基团适宜有 8~36 个碳原子，通常是有 12~20 个碳原子的直链或支链的烷基，如正十六烷基和正十八烷基。适宜的酸酐以如下通式(II)为特征，其中  $R^3$  和  $R^4$  可以相同或不同，代表适宜含有 8~30 个碳原子的饱和或不饱和的烃基，或者  $R^3$  和  $R^4$  同 -C-O-C- 部分一起构成 5~6 元环，非必要地进一步被含有多达 30 个碳原子的烃基取代。市面上常用的酸酐的例子包括烷基和链烯基琥珀酸酐，尤其是异十八链烯基琥珀酸酐。



适宜的烯酮二聚物、酸酐和有机异氰酸酯包括美国专利 4,522,686 中公开的化合物，此处因此就其参考引用。适宜的甲氨酰氯的例子包括那些在美国专利 3,887,427 中公开的化合物，此处因此就其参考引用。

除了纤维素活性上胶剂外，上胶分散体也可以含有非纤维素活性的上胶剂。此类适宜的上胶剂的例子包括松香如强化和/或酯化

的松香、蜡、脂肪酸和树脂酸衍生物如脂肪酰胺和脂肪酯如天然脂肪酸的甘油三酯。

本发明的分散体含有疏水改性分散剂，即一种带有一个或多个疏水基团的分散剂，优选此疏水基团是悬挂型的，就是说以疏水侧链的形式连接在分散剂上。适宜的基团的例子包括含有至少4个、适宜至少6个、优选8~30个碳原子的疏水取代基，最好是疏水的酰胺、酯和醚取代基，含有一个至少4个、适宜至少6个、优选8~30个碳原子的饱和的或不饱和的烃基链，非必要地插入杂原子如氧和氮，和/或含杂原子基团如羰基或酰氧基。例如，适宜的是本发明的疏水改性分散剂含有一个6-30个碳原子的悬挂疏水基团。分散剂的疏水取代度( $DS_H$ )可以是0.01~0.8，适宜的是0.02~0.5，优选0.03~0.4。

疏水改性分散剂可以带或不带电荷，优选带电荷并且带有一个或多个相同或不同类型的离子基团。离子基团可以是阳离子性和/或阴离子性的。因此，分散剂在本体上可以是阴离子性、两性或阳离子性的，优选两性或阴离子性，最优选阴离子性的。适宜的阴离子性基团包括硫酸根基团和羧基、磺酸基、磷酸基和膦酸基基团，它们可以以自由酸或水溶性铵盐或碱金属盐（通常是钠盐）的形式存在，比如钠的羧酸盐和磺酸盐。分散剂的离子取代度可以在宽的范围内变动；阴离子取代度( $DS_A$ )可以是0.01~1.4，适宜的是0.1~1.2，优选0.2~1.0；阳离子取代度( $DS_C$ )可以是0.01~1.0，适宜的是0.1~0.8，优选0.2~0.6。

分散剂可以衍生自合成和天然途径，优选水溶性或水分散性的。适宜的分散剂的例子包括疏水改性的多糖类如，例如淀粉、瓜耳胶、纤维素、甲壳素、聚氨基葡萄糖、聚糖、半乳聚糖、葡聚糖、黄原胶、甘露聚糖、糊精等，优选淀粉、瓜耳胶和纤维素衍生物，适宜的阴离子和阳离子衍生物，优选阴离子衍生物如磷酸、磺酸和羧酸多糖；疏水改性的缩聚产物例如阴离子或阳离子聚氨酯，阳离子聚酰胺-胺；疏水改性的阴离子或阳离子烯基加成聚合物如基于

(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸酯、羧酸乙烯酯及其类似的聚合物。例如适宜的疏水改性分散剂是基于多糖或者为阴离子疏水改性的纤维素衍生物。疏水改性的合成聚合物的制备很容易,在聚合时使用带有疏水取代基如疏水链烷基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸酯及硬脂酸乙烯酯等的单体,非必要的阴离子和/或阳离子单体。

适宜的疏水改性的和带有电荷的分散剂的例子包括在美国专利 4,228,277、4,239,592 和 4,687,519;欧洲专利申请 512 319 和 551 817;和国际专利申请 WO 94/24169 中公开的那些,此处因此就其参考引用。本发明的分散体可以以通常的方式制备,只是分散剂是疏水改性的。

分散体中含有的疏水改性分散剂的量可以在很宽的范围内变动,尤其有赖于物质的类型及其  $DS_H$  和,如果带电荷,上胶剂的  $DS_A$ 、 $DS_C$  类型、最终分散体所希望的阴离子性、阳离子性和的固含量。基于上胶剂,分散体中含有的疏水改性分散剂的量可达 100wt%,通常为 0.1~20wt%,适宜的是 0.2~10wt%,优选 0.3~6wt%。

在本发明的一个优选的实施方案中,上胶分散体含有如上所述的疏水改性分散剂和表面活性剂。这种表面活性剂,在应用时,可以在本体上是阴离子、非离子或阳离子性的。所选用的表面活性剂应该具有适宜的 HLB 值范围 8~30 或更高,优选 8~25。

适宜的阳离子表面活性剂包括任何能够在上胶剂粒子或液滴与疏水改性的纤维素衍生物之间起到表面活性剂和/或偶联剂作用的阳离子化合物。优选的表面活性剂包括通式  $R_4N^+X^-$  示的铵化合物,其中每一个 R 基团独立地从如下中选择:(i)氢;(ii)含有 1~30 个、优选 1~22 个碳原子的烃基,适宜的是脂肪烃基,优选烷基;和(iii)含有多达 30 个、优选 4~22 个碳原子的烃基,适宜的是脂肪烃基,优选烷基,其中插入有一个或多个杂原子如氧和氮,和/或含杂原子基团如羰基和酰氧基;适宜的是至少三个,优选全部所述的 R 基团含有碳原子;适宜的是至少一个,优选至少两个所述的



R 基团含有至少 9 个和优选至少 12 个碳原子；而其中  $X^-$  是一种阴离子，典型是卤离子如氯。适宜的表面活性剂的例子包括二辛基二甲基氯化铵、二癸基二甲基氯化铵、二椰子油基二甲基氯化铵、椰子油基苾基二甲基氯化铵、椰子油基（分级过）苾基二甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、二（十八烷基）二甲基氯化铵、二（十六烷基）二甲基氯化铵、二（氢化牛脂基）二甲基氯化铵、二（氢化牛脂基）苾基甲基氯化铵、氢化牛脂基苾基二甲基氯化铵、二油基二甲基氯化铵和二（亚乙基十六烷酸酯）二甲基氯化铵。特别优选的阳离子表面活性剂因而包括那些至少带有一个 9~30 个碳原子的烃基基团的物质，最好是季铵化合物。更为优选的阳离子表面活性剂包括季二和多铵化合物，它们带有至少一个具有 9~30 个、优选 12~22 个碳原子的烃基基团，适宜的是脂肪烃，优选烷基。此类适宜的表面活性剂的例子包括 N-十八烷基-N-二甲基-N'-三甲基-亚丙基-二氯化二铵。适宜的阳离子表面活性剂的分子量范围为 200~800。适宜的阴离子表面活性剂包括烷基、芳基和烷芳基硫酸盐和醚硫酸盐，烷基、芳基和烷芳基羧酸盐，烷基、芳基和烷芳基磺酸盐，烷基、芳基和烷芳基磷酸盐和醚磷酸盐，以及二烷基磺化琥珀酸盐，其中烷基基团有 1~18 个碳原子，芳基基团有 6~12 个碳原子，烷芳基基团有 7~30 个碳原子。适宜的阴离子表面活性剂包括十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠和十二烷基苯磺酸钠。

在使用中，基于上胶剂，表面活性剂在分散体中占的重量百分数为 0.1~20wt%，适宜 1~10wt%，优选 2~7wt%。在一个优选的实施方案中，上胶分散体含有阴离子疏水改性分散剂和阳离子表面活性剂。优选此种上胶分散体在本体上是阴离子性的，即，阴离子分散剂在离子数上过量。在另一个优选的实施方案中，上胶分散体含有阳离子疏水改性分散剂和阴离子表面活性剂。优选此种上胶分散体在本体上是阳离子性的，即，阳离子分散剂在离子数上过量。

上胶分散体可以以通常的方式添加到造纸浆体中。此处用到的“纸”这个词的意思不仅包括纸张而且包括片形和纸幅形态的所有

类型的纤维素类制品，包括，比如，板材和纸板。浆体中含有纤维素纤维，非必要地同矿物质填料配合，一般纤维素纤维的含量至少是 50wt%，基于干的浆体。常用类型的矿物质填料的例子包括高岭土、瓷土、钛白粉、石膏、滑石和天然和合成碳酸钙如白垩、重质大理石和沉淀法碳酸钙。基于纤维素纤维和非必要的填料的干重，纤维素活性上胶剂添加到浆体中的适宜用量是 0.01~1wt%，优选 0.05~5wt%，投料量主要由纸浆或待上胶纸的质地、选用的上胶剂和希望达到的上胶度决定。

上胶分散体用于纤维素纸浆的浆体上胶，其中浆体具有高的阳离子需求度和/或含有显著量的亲油性物质，比如从一定量级的含木素和回收的纸浆制备的浆体，其中白水深度再循环。通常阳离子需求度至少是 50，适宜的至少 100，优选至少 150 $\mu$ eq/l 母滤液。阳离子需求度可以用通常的方法测定，比如借助 Mutek 粒子电荷检测仪，使用的母滤液取自经 1.6 $\mu$ m 滤器过滤而成的粗浆液，以聚（二烯丙基二甲基氯化铵）为滴定剂。亲油性物质的含量可能至少为 10ppm，通常至少 20ppm，适宜至少 30ppm 和优选至少 50ppm，采用已知的方法利用 DCM（二氯甲烷）进行抽提，测量结果以 ppm DCM 表示。分散体更优选用于白水深度再循环的造纸工艺中，即，白水高度封闭，例如其中制造每吨干纸使用 0~30 吨新鲜水，通常每吨纸少于 20，适宜少于 15，优选少于 10 和最好少于 5 吨新鲜水/吨纸。工艺中白水再循环优选通常在上胶分散体添加之前或之后，优选以浆体或悬浮液的形式将白水同纤维素纤维混合，例如形成待脱水的浆体。新鲜水可以在任何阶段下引入到工艺里；比如，它可以在浆体同白水混合之前或之后和在上胶分散体添加之前或之后，同纤维素纤维混合以形成浆体，也可以同含有纤维素纤维的浆体混合，稀释它以形成待脱水的浆体。

造纸中通常在浆体中添加的化学物质，比如助留剂、铝化合物、染料、湿强树脂和上光剂等，当然可以同本上胶分散体复合使用。铝化合物的例子包括明矾、铝酸盐和多铝化合物如氯化多铝和硫酸

多铝盐。适宜的助留剂的例子包括阳离子聚合物，有机聚合物复合阴离子无机物，如阳离子聚合物复合膨润土、阳离子或阴阳离子聚合物复合硅基溶胶。本发明的分散体与含有阳离子聚合物的助留剂结合使用时，能达到特别好的浆体上胶性。适宜的阳离子聚合物包括阳离子淀粉、瓜耳胶、丙烯酸酯和丙烯酰胺基聚合物、聚吡嗪、二氰基二酰胺-甲醛、多胺、聚酰胺-胺和聚（二烯丙基二甲基氯化铵）以及它们的混合物。优选阳离子淀粉和阳离子丙烯酰胺基聚合物，或单独使用或彼此混合或同其它物质混合使用。在本发明的一个优选的实施方案中，分散体的应用配以一种包括至少一种阳离子聚合物和阴离子硅基颗粒的助留体系。本分散体可以在阳离子聚合物添加之前、中间、之后或同时添加。也可能把上胶分散体同助留剂，如阳离子聚合物如阳离子淀粉或阳离子丙烯酰胺基聚合物，或者阴离子硅基物质预混合，然后把如此制备的混合物添加到浆体中。

在本发明的一个优选的实施方案中，水性分散体含有纤维素活性上胶剂，如上述，和阴离子疏水改性的纤维素衍生物，本发明也涉及此类分散体及其制备，这一点在权利要求中进一步说明。这些分散体优选是阴离子性的。适宜的纤维素衍生物包括任何一种阴离子性的、疏水改性的和能够起分散剂和稳定剂作用的衍生自纤维素的化合物。纤维素衍生物优选水溶性或水分散性的。纤维素衍生物带有一个或多个疏水基团。适宜的基团的例子包括含有4~30个碳原子的疏水取代基，最好是疏水的酰胺、酯和醚取代基，带有一个至少4个、适宜至少6个、优选8~30个碳原子的饱和或不饱和的烃基链，非必要地插入一个或多个杂原子如氧和氮，和/或含杂原子基团如羰基或酰氧基。脂肪酰胺改性的纤维素是优选的。纤维素衍生物具有的疏水取代度（ $DS_H$ ）为0.01~0.8，适宜0.02~0.5，优选0.03~0.4。疏水改性的纤维素衍生物是阴离子性的，并带有一个或多个相同或不同类型的阴离子基团，优选多阴离子性的。适宜的阴离子基团，即，阴离子性的或在水中表现为阴离子性的基团，

包括硫酸酯基团和羧酸、磺酸、磷酸和膦酸基团，它们可以以自由酸或水溶性铵盐或碱金属盐（一般钠盐）的形式存在。阴离子基团可以以已知的方式通过化学改性引入。纤维素衍生物具有的阴离子取代度（ $DS_A$ ）为 0.1~1.4，适宜 0.4~0.9，优选 0.5~0.8。纤维素衍生物适宜带有羧烷基基团，优选羧甲基基团。

本发明适宜的纤维素衍生物的例子包括疏水改性的和非必要地引入电荷，优选阴离子性的纤维素衍生物，并选自羧甲基纤维素（CMC）、CMC 混合纤维素醚如羟乙基羧甲基纤维素（HECMC）、羟丙基羧甲基纤维素（HPCMC）、二羟丙基羧甲基纤维素（DHPCMC）、含有季氮的羧甲基纤维素（QNCMC）如以缩水甘油基三烷基氯化铵醚化的 CMC、羧甲基乙磺酸纤维素（CMESC）、甲基羧甲基纤维素（MCMC）。脂肪酰胺改性的含羧基纤维素特别优选，如脂肪酰胺改性的羧甲基纤维素（FACMC）。适宜的疏水改性的纤维素衍生物以及将疏水取代基引入阴离子性纤维素衍生物中的方法例如公开于国际公开专利申请 WO 94/24169，此处因此就其参考引用。

基于纤维素活性上胶剂，分散体中疏水改性的纤维素衍生物所占的重量百分数可以多达 100wt%，通常 0.1~20wt%，适宜 0.2~10wt%，优选 0.3~6wt%。

已发现，本发明的分散体可以制备成高固体含量而依然表现出非常好的贮存稳定性。本发明提供了具有改进的贮存稳定性和/或高固体含量的上胶分散体。分散体中上胶剂的含量一般为 0.1~45wt%。本发明的含有烯酮二聚物上胶剂的分散体，可能具有烯酮二聚物含量在范围 5~45wt% 内，优选 10~35wt%。本发明的含有酸酐类上胶剂的分散体或乳液，可能具有酸酐含量为 0.1~30wt%，优选 5~20wt%。

本发明的分散体的制备是，优选在上胶剂呈液态的温度下，将水性相与分散剂和上胶剂，以及非必要的表面活性剂混合，并且匀质化如此得到的混合物，适宜在压力下。对于烯酮二聚物上胶剂，适宜的温度是约 55~95°C，而较低的温度可以适合于酸酐。然后冷

却得到的乳液，其中含有一般粒径为  $0.1\sim 3\mu\text{m}$  的上胶剂的液滴。除了上述的组分外，上胶分散体中也可以添加其它的物质，比如包括，分散剂、稳定剂、增量剂如脲和脲衍生物和防腐剂。

进一步发现分散体的组分在水相存在下能够很容易地匀质化。因此，制备分散体的一个更进一步的方法包括(i)纤维素活性上胶剂同阴离子纤维素衍生物，非必要的表面活性剂相混合，得到中间体组合物，和(ii)如上述，在水相的存在下匀质化中间体组合物。优选组分在阶段(i)中均匀混合。阶段(i)中采用的上胶剂可以是固态的，虽然优选液态，以便简化均匀混合过程。若希望的话，中间体组合物在阶段(i)的混合后就可以出料了，非必要地冷却固化，就得到了基本无水的中间体上胶组合物，以经济上具吸引力的方式实现了运输的简化。在使用地点，或其它地方，中间体上胶组合物能在水的存在下以通常的方式匀质化，非必要地在升高的温度下，以便保持中间体上胶组合物的液体状态。在制备烯酮二聚物和酸酐的分散体时，此法特别具有吸引力，而后者经常在直接涉及其作为造纸上胶剂的用途的造纸厂中进行制备。贮存稳定的基本无水的上胶组合物的出现于是提供了相当大的经济和技术效益。本发明因此也涉及含有纤维素活性上胶剂，阴离子疏水改性的纤维素衍生物和非必要的表面活性剂的基本无水的上胶组合物，其制备和用途，这一点在权利要求中进一步说明。

本发明的组合物中的各组分，即，纤维素活性上胶剂和阴离子疏水改性纤维素衍生物，和非必要的表面活性剂，优选上述的种类。组合物基本无水，此处意即可以含有少量的水；水的含量可以是  $0\sim 10\text{wt}\%$ ，适宜的是少于  $5\text{wt}\%$ ，优选少于  $2\text{wt}\%$ ，最优选不含水。以重量为计，组合物优选含有占多数量的纤维素活性上胶剂，即，至少  $50\text{wt}\%$ ，组合物适宜具有上胶剂含量在范围  $80\sim 99.9\text{wt}\%$  内，优选  $90\sim 99.7\text{wt}\%$ 。相对于其重量百分数以上胶剂为基的分散体，纤维素衍生物可以以上述的量存在于上胶组合物中。基于上胶剂，阴离子纤维素衍生物因此可以以最多  $100\text{wt}\%$ ，通常  $0.1\sim 20\text{wt}\%$ ，适宜

0.2~10wt%和优选0.3~6wt%的量存在于组合物中。如果采用的话，表面活性剂，适宜的是阳离子表面活性剂，基于上胶剂，可以以0.1~20wt%，适宜的1~10wt%，和优选2~7wt%的量存在于上胶组合物中，其中组合物中所含的表面活性剂和阴离子纤维素衍生物的总体电荷优选是阴离子性或负性的。

本发明的上胶分散体可以以通常的方式应用在采用任何类型的纤维素纤维的纸张制造上，既用来表面上胶，也可以是内或浆体上胶。本发明也涉及造纸的方法，其中如上所述的水性分散体用于表面或浆体上胶。纤维素活性上胶剂，或添加到含有纤维素纤维和非必要的填料的浆体中，或一般在浆体压制时在纸张表面涂敷用作表面上胶，其适宜用量是0.01~1.0wt%，基于纤维素纤维和非必要的填料的干重，优选0.05~0.5wt%，其中用量主要由纸浆或待上胶纸的质地、纤维素活性上胶剂和希望达到的上胶度决定。

本发明的分散体在浆体具有高的阳离子需求度和/或含有显著量亲油性物质的纤维素纸浆的浆体上胶时特别有用。适宜的阳离子需求度的量级、亲油性抽提物的含量以及引入到工艺中的新鲜水的多寡如上所述。

本发明在如下的实施例中作进一步的说明，可本发明并不限于此。份数和wt%分别表示重量份数和重量百分数，除非另有说明。

### 实施例 1

在70°C，将阴离子疏水改性的纤维素衍生物的水溶液与熔化的AKD混合，混合物经由匀质器后，冷却如此得到的分散体，以制备本发明的烷基烯酮二聚物(AKD)分散体。加入酸使分散体的pH值调整到约5。

No.1 分散体的制备选用了一种阴离子性脂肪族酰胺改性的羧甲基纤维素(FACMC)，带有一个衍生自N-氢化牛脂基-1,3-二氨基丙烷的疏水取代基，它的制备参照WO 94/24169公开的方法。FACMC

的羧基取代度为 0.6，疏水取代度为 0.1。分散体所含的 AKD 粒子的平均粒径约  $1\mu\text{m}$ ，AKD 含量为 30wt%，基于 AKD 的 FACMC 的重量百分数为 1.5wt%。

No.2 分散体如上方法制备，只是在匀质过程中还存在一种阳离子表面活性剂，二(氢化牛脂基)二甲基氯化铵，以商品名 Querton 442 从 Akzo Nobel 获得。分散体所含的 AKD 粒子的平均粒径约  $1\mu\text{m}$ ，粒子带阴离子电荷，这一点体现在负的 $\zeta$ 电势上，利用 Zetamaster S Version PCS 测定。AKD 的含量是 30wt%。No.2 分散体中含有 3wt% 的阳离子表面活性剂和 1wt% 的 FACMC，二者都基于 AKD。

## 实施例 2

在本实施例中对实施例 1 的 No.1 分散体的上胶效率进行评判。为了比较目的，采用羧甲基纤维素作为分散剂（5wt% 的 CMC，基于 AKD）也制备了一种阴离子性 AKD 分散体并进行测试。此分散体，参考例 1，表现出差的稳定性，因此制备后立即使用。

按照适用于实验室规模的 SCAN-C23X 标准方法来制备纸张。选用的造纸浆体中含有 80wt% 的 60:40 配比的漂白桦/松木硫酸盐和 20wt% 的白垩，并在其中加有 0.3g/l 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。浆体的稠度为 0.5%，pH 值为 8.0。上胶分散体在使用时配以工业助留和脱水体系，Compozil™，由阳离子淀粉和一种阴离子铝改性硅溶胶组成，二者分别加入到浆体中；基于干浆体的阳离子淀粉的加入量为 8kg/吨，换算成  $\text{SiO}_2$  和基于干浆体的硅溶胶的加入量为 0.8kg/吨。

Cobb 值按照 TAPPI 标准的 T 441 OS-63 进行测定，实验结果列于表 1 中。AKD 的投料量基于干浆体。

表 1

<u>分散体号</u>	<u>AKD 投料量[kg/吨]</u>	<u>Cobb 60[g/m<sup>2</sup>]</u>
1	0.4	67
1	0.6	28
1	0.8	24
参考例 1	0.4	80
参考例 1	0.6	62
参考例 1	0.8	50

表 1 表明，借助本发明的阴离子上胶分散体，达到了纸张上胶的改进。

实施例 3

对实施例 1 的 No.2 分散体的上胶效率进行评判，并同一种常用的阴离子 AKD 分散体，参考例 2，进行比较，此分散体是由木质素磺酸钠和阳离子淀粉组成的一种分散剂系统，其中的木质素磺酸盐在离子数上过量。

重复实施例 2 的过程，只是浆体以沉淀法碳酸钙为填料，而不是白垩，并且基于干浆体的阳离子淀粉的用量为 12kg/吨。有些实验里，为了增加浆体的阳离子需求度和亲油性物质含量，并便于创造类似于白水深度再循环的条件，在浆体中加入了 10ppm 的硬脂酸。结果列于表 2 中。



表 2

分散体号	AKD 投料量[kg/吨]	硬脂酸[ppm]	Cobb 60[g/m <sup>2</sup> ]
2	0.45	—	32
2	0.60	—	28
2	0.75	—	26
2	0.45	10	62
2	0.60	10	36
2	0.75	10	27
参考例 2	0.45	—	50
参考例 2	0.60	—	32
参考例 2	0.75	—	30
参考例 2	0.45	10	103
参考例 2	0.60	10	76
参考例 2	0.75	10	35

从表 2 明显看出,同作为对比的参考例 2 的阴离子分散体相比,本发明的 No. 2 分散体总体上给出更好的上胶,并且当浆体具有较高的阳离子需求度和含有显著量的亲油性物质时,可以得到大大改进的上胶效率。